



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09023031 A**(43) Date of publication of application: **21.01.97**

(51) Int. Cl.

**H01L 43/08**  
**C23C 14/14**  
**G01B 7/00**  
**G01D 5/18**  
**G01R 33/09**  
**G11B 5/39**  
**H01F 10/26**  
**H01L 43/10**

(21) Application number: **07172590**(22) Date of filing: **07.07.95**(71) Applicant: **ALPS ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor: **HASEGAWA NAOYA**  
**MAKINO TERUHIRO**

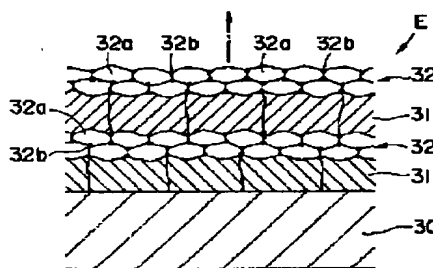
(54) **MAGNETORESISTANCE EFFECT**  
**MULTILAYERED FILM**

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a magnetoresistance effect multilayered film from which a high MR ratio can be obtained by constituting the multilayered film in a laminated structure so that such a multilayered structure of magnetic layers that can not be obtained in the conventional structure can be realized and the heat resistance can be improved by constituting the film in a structure in which crystal grains hardly become larger.

**SOLUTION:** A magnetoresistance effect multilayer film is constituted by alternately piling up ferromagnetic layers 32 and nonmagnetic layers 31 upon another. Each ferromagnetic layer 32 is composed of a soft magnetic film having a composition of (Co, Fe, Ni)-M-(C, N) and, in the layer 32, (Co, Fe, Ni) crystal grains 32a having an average grain size of  $\leq 20\text{nm}$  are separated from the carbide or nitride of an element M. The element M represents one or two kinds of elements selected from among Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, and W.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-23031

(43)公開日 平成9年(1997)1月21日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 43/08			H 0 1 L 43/08	Z
C 2 3 C 14/14			C 2 3 C 14/14	F
G 0 1 B 7/00			G 0 1 B 7/00	J
G 0 1 D 5/18			G 0 1 D 5/18	L
G 0 1 R 33/09			G 1 1 B 5/39	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-172590

(22)出願日 平成7年(1995)7月7日

(71)出願人 000010098

アルプス電気株式会社

東京都大田区雪谷大塚町1番7号

(72)発明者 長谷川 直也

東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内

(72)発明者 牧野 彰宏

東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内

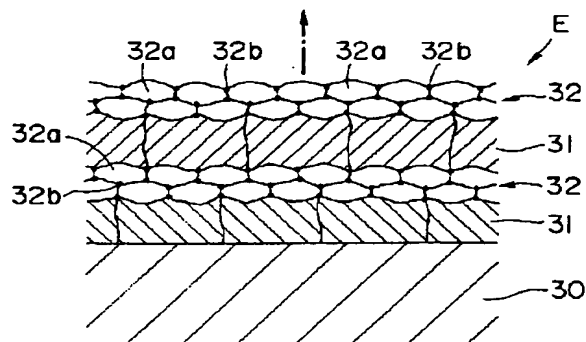
(74)代理人 井理士 志賀 正武 (外2名)

(54)【発明の名称】 磁気抵抗効果多層膜

(57)【要約】

【課題】 本発明は、従来構造ではできなかった磁性層の多層膜構造を実現できる積層構造にすることにより、高いMR比を得ることができると同時に、結晶粒の粗大化が起こり難い層構造とすることにより耐熱性に優れた磁気抵抗効果多層膜を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、強磁性層32と非磁性層31とが交互に積層された多層膜からなる磁気抵抗効果多層膜であって、前記強磁性層32が、(Co,Fe,Ni)-M-(C,N)の組成を有する軟磁性膜であり、この軟磁性膜が、平均結晶粒径20nm以下の(Co,Fe,Ni)なる組成の結晶粒32aと、元素Mの炭化物または窒化物とに分離されてなるものである。ただし、前記元素Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wのうち、1種または2種以上を示す。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 強磁性層と非磁性層とが交互に積層された多層膜からなる磁気抵抗効果多層膜であって、前記強磁性層が、X-M-Zの組成を有する軟磁性膜であり、この軟磁性膜が、平均結晶粒径20nm以下の元素Xの結晶粒と、元素Mの炭化物または窒化物とに分離されてなることを特徴とする磁気抵抗効果多層膜。ただし前記元素Xは、Fe、Co、Niのうち、1種または2種以上を示し、元素Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wのうち、1種または2種以上を示し、元素Zは、C、Nのうち、1種または2種を示す。

【請求項2】 非磁性層を挟んで低保磁力磁性層と高保磁力磁性層が設けられた磁気ユニット層が複数積層されてなり、

前記低保磁力磁性層が、X-M-Zなる組成を有し、平均結晶粒径20nm以下の元素Xの結晶粒と元素Mの炭化物または窒化物とに分離されてなり、前記高保磁力磁性層が、元素Xからなることを特徴とする磁気抵抗効果多層膜。ただし前記元素Xは、Fe、Co、Niのうち、1種または2種以上を示し、元素Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wのうち、1種または2種以上を示し、元素Zは、C、Nのうち、1種または2種を示す。

【請求項3】 少なくとも磁化の向きがピン止めされた強磁性層と、磁化の向きが自由にされた強磁性層とが、非磁性層を挟んで積層されてなる磁気抵抗効果多層膜であって、前記磁化の向きが自由にされた強磁性層が、X-M-Zなる組成の軟磁性膜であり、この軟磁性膜が、平均結晶粒径20nm以下の元素Xの結晶粒と、元素Mの炭化物または窒化物とに分離されてなることを特徴とする磁気抵抗効果多層膜。ただし前記元素Xは、Fe、Co、Niのうち、1種または2種以上を示し、元素Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wのうち、1種または2種以上を示し、元素Zは、C、Nのうち、1種または2種を示す。

【請求項4】 元素Xの結晶粒の粒界に、この結晶粒の粗大化を抑止する元素Mの炭化物または窒化物が析出されてなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の磁気抵抗効果多層膜。

【請求項5】 元素Xの結晶粒の粒界に、非磁性層の構成元素の一部が偏析されてなることを特徴とする請求項2記載の磁気抵抗効果多層膜。

【請求項6】 磁性膜が、下記の組成を有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の磁気抵抗効果材料多層膜。

$X_{100-a-b}M_aZ_b$

ここで組成比a,bは原子%で、 $0.5 \leq a \leq 8$ 、 $0.5 \leq b \leq 10$ なる関係を満足するものとする。

【請求項7】 組成比a,bが原子%で、 $1 \leq a \leq 6$ 、 $0.5 \leq b \leq 7$ なる関係を満足することを特徴とする請求項

2

6記載の磁気抵抗効果多層膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気ヘッド、位置センサ、回転センサ等に用いられる磁気抵抗効果素子用の磁気抵抗効果多層膜に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の用途に用いられている磁気抵抗(MR)効果材料として、Ni-Fe合金薄膜(パーマロイ薄膜)が知られているが、パーマロイ薄膜の抵抗変化率は2～3%が一般的である。従って、今後、磁気記録における線記録密度およびトラック密度の向上あるいは磁気センサにおける高分解能化に対応するためには、より抵抗変化率(MR比)の大きい磁気抵抗効果材料が望まれている。

【0003】ところで近年、巨大磁気抵抗効果と呼ばれる現象が、Fe/Cr交互積層膜あるいはCo/Cu交互積層膜などの多層薄膜で発見されている。これらの多層薄膜においては、FeやCoなどからなる各強磁性金属層の磁化がCrやCuなどからなる非磁性金属層を介して磁気的な相互作用を起こし、積層された上下の強磁性金属層の磁化が、外部磁場のないときは反平行状態を保つように結合している。即ち、これらの構造においては、非磁性金属層を介して交互に積層された強磁性金属層が、一層毎に磁化の向きを反対方向に向けて積層されている。そして、これらの構造においては、適当な外部磁界が印加されると、各強磁性金属層の磁化の向きが同じ方向に揃うように変化する。

【0004】前記の構造において、各強磁性金属層の磁化が反平行状態の場合と平行状態の場合では、Fe強磁性金属層とCr非磁性金属層の界面、あるいは、Co強磁性金属層とCu非磁性金属層の界面における伝導電子の散乱のされ方が、伝導電子のスピンに依存して異なるといわれている。従ってこの機構に基づくと、各強磁性金属層の磁化の向きが反平行状態の時は電気抵抗が高く、平行状態の時は電気抵抗が低くなり、抵抗変化率として従来のパーマロイ薄膜を上回る、いわゆる、巨大磁気抵抗効果を発生する。このようにこれらの多層薄膜は、従来のNi-Feの単層薄膜とは根本的に異なるMR発生機構を有している。

【0005】しかしながら、これらの多層膜においては、各強磁性金属層の磁化の向きを反平行とするように作用する強磁性金属層間の磁気的相互作用が強すぎるために、各強磁性金属層の磁化の向きを平行に揃えるためには、非常に大きな外部磁界を作用させなくてはならない問題がある。従って、強い磁界をかけないと大きな抵抗変化が起こらないことになり、磁気ヘッドなどのように磁気記録媒体からの微小な磁界を検出する装置に適用した場合に満足な高い感度が得られないという問題があった。

50

【0006】この問題を解決するためには、強磁性金属層間に働く磁気的な相互作用を過度に強くしないように、CrやCuなどからなる非磁性金属層の厚さを調整し、各強磁性金属層の磁化の向きの相対的な方向を磁気的相互作用とは別の方法により制御することが有効と思われる。従来、このような磁化の相対的な方向制御技術として、FeMnなどの反強磁性層を設けることにより、一方の強磁性金属層の磁化の向きを固定し、この強磁性金属層の磁化の向きが外部磁界に対して動き難いように構成し、他方の強磁性金属層の磁化の向きを自由に動けるように構成することにより、微小な磁界による動作を可能にした技術が提案されている。

【0007】図9は、特開平6-60336号公報に開示されているこの種の技術を応用した構造の磁気抵抗センサの一例を示すものである。図9に示す磁気抵抗センサAは、非磁性の基板1に、第1の磁性層2と非磁性スパーサ3と第2の磁性層4と反強磁性層5を積層して構成されるものであり、第2の磁性層4の磁化の向きBが反強磁性層5による磁気的交換結合により固定されるとともに、第1の磁性層2の磁化の向きCが、印加磁界がない時に第2の磁性層4の磁化の向きBに対して直角に向けられている。ただし、この第1の磁性層2の磁化の向きCは固定されないので外部磁界により回転できるようになっている。図9に示す構造に対して印加磁界hを付加すると、印加磁界hの方向に応じて第1の磁性層2の磁化の向きCが点線矢印の如く回転するので、第1の磁性層2と第2の磁性層4との間で磁化に角度差が生じることになるために、抵抗変化が起こり、これにより磁場検出ができるようになる。

【0008】次に、一方の磁性層の磁化の向きを固定し、他方の磁性層の磁化の向きを自由とした構成の磁気抵抗センサの他の例として、図10に示すように、基板6上にNiOの反強磁性層7と、Ni-Feの磁性層8と、Cuの非磁性金属層9と、Ni-Feの磁性層10と、Cuの非磁性金属層11と、Ni-Feの磁性層12と、FeMnの反強磁性層13を順次積層した構造の磁気抵抗センサBが知られている。

【0009】この例の構造においては、反強磁性層7、13によりそれらに隣接する強磁性金属層8、12の磁化がそれぞれ固定され、強磁性金属層8、12の間に非磁性金属層9、11を介して挟まれた強磁性金属層10の磁化が外部磁界に応じて回転可能に構成されている。図9あるいは図10に示す構造の磁気抵抗センサであると、微小な印加磁界の変化に対して磁気抵抗センサAと磁気抵抗センサBの電気抵抗が直線的に感度良く変化する。また、第1の磁性層2としてNi-Feなどの軟磁性材料を用いると、その軟磁気特性を利用でき、ヒステリシスが少ないなどの利点を有する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、図9あ

るいは図10に示す構造の磁気抵抗センサはFeMnの反強磁性層5で隣接する第2の磁性層4の磁化を固定するか、上下のFeMnとNiOの反強磁性層7、13でそれらの間の強磁性金属層8、12の磁化を固定し、それらの間の磁性層10の磁化を自由にする構造であるので、巨大磁気抵抗効果に寄与するNi-Fe（磁性層）/Cu（非磁性金属層）の界面の数を多くできない制約があり、MR比の大きさに制約を生じる問題があった。また、反強磁性層5、7の構成材料として用いられるFeMnは、耐食性および耐環境性の面から見て不利な問題がある。

【0011】次に、図9と図10に示す構造の磁気抵抗センサの変形的な構造例として、図11に示すように、ガラス基板15上に、Cuの非磁性層16とCoの硬質磁性材料層17とCuの非磁性層18とNi-Feの軟質磁性材料膜19を複数回繰り返して積層した構造が知られている。図11に示す構造の磁気抵抗センサは、硬質磁性材料膜17と軟質磁性材料膜19の保磁力差を利用し、非磁性層18の厚さを所定の厚さに調整することで、両磁性層17、19の磁化の向きを平行にあるいは反平行にすることができ、これにより巨大磁気抵抗効果を得ることができる。そしてこの構造の磁気抵抗センサは、積層数を自由に変更できるので、図9と図10に示す構造の磁気抵抗センサよりも大きなMR比を得ることができる特徴がある。

【0012】一方、他の構造の磁気抵抗センサとして、図12に示すように、基板20の上に、Cuの非磁性層21とCoの強磁性層22を交互に繰り返して積層した構造のものも知られている。この場合、感度を満足させるために、Cuの非磁性層厚を調整することによって強磁性層間に働く磁気的相互作用を適度に弱める工夫がなされている。この例の構造においても積層数を自由に変更できるので図9と図10に示す構造の磁気センサよりも大きなMR比を得ることができる特徴がある。なお、図12に示す構造において、強磁性層22を構成する元素として、Coの代わりに、Co-Fe合金あるいはCo-Fe-Ni合金を用いる構造も知られている。

【0013】ところが、図12に示す構造の磁気抵抗センサは、耐熱性に劣る欠点があり、350℃以上の温度を履歴した場合には使用できない問題がある。このため、磁気抵抗センサとして用いた場合に、センサやヘッドを製造する際に必要な加熱処理（例えば樹脂の硬化処理など）を経た場合に特性が劣化したり、電流等の負荷により発熱を生じ、その発熱が長時間にわたった場合に特性が劣化するおそれがあった。これは、強磁性層22を構成するCoやFeが、Cuと相分離傾向にあるために、高温に加熱されても混ざらないが、加熱により各層を構成する結晶粒が部分的に粗大化し、層構造が変化することによるものと推定される。例えば、図13に示すようにCuの非磁性層21とCoの強磁性層22が順次

積層され、各層が結晶粒の集した層構造をなしていても、加熱されて各結晶粒が無秩序に粗大化すると、図14に示すような非磁性層21'と強磁性層22'の積層構造となり、部分的に非磁性層21の結晶粒の間に粗大化した強磁性層22'の一部が割り込んだ構造となることがあると考えられ、このようなことが原因となって積層構造が崩れ、磁気抵抗効果が劣化するものと思われる。

【0014】次に、図11に示す構造の磁気抵抗センサは、低磁界でも作動し、高感度な利点を有するが、NiとCuは固溶し易い（混ざり合いやすい）系に属するために、耐熱性は図12の構造のものよりも更に悪い欠点がある。また、磁性層として、CoとNi-Feという全く異種の物質を用いているために、伝導電子の受けるポテンシャルがそれぞれの層界面で異なり、それによる伝導電子の散乱、即ち、巨大磁気抵抗効果に寄与するスピン依存散乱以外の散乱が増加するので、MR比は図12に示す構造の磁気抵抗センサよりも小さくなる傾向にある。

【0015】本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、図9あるいは図10に示す従来構造ではできなかった磁性層の多層膜構造を実現できる積層構造にすることにより、高いMR比を得ることができると同時に、結晶粒の粗大化が起こり難い層構造とすることにより耐熱性に優れた磁気抵抗効果多層膜を提供することを目的とする。

#### 【0016】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、強磁性層と非磁性層とが交互に積層された多層膜からなる磁気抵抗効果多層膜であって、前記強磁性層が、X-M-Zなる組成を有する軟磁性膜であり、この軟磁性膜が、平均結晶粒径20nm以下の元素Xの結晶粒と、元素Mの炭化物または窒化物とに分離されてなるものである。ただし前記元素Xは、Fe、Co、Niのうち、1種または2種以上を示し、元素Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wのうち、1種または2種以上を示し、元素Zは、C、Nのうち、1種または2種を示す。請求項2記載の発明は前記課題を解決するために、非磁性層を挟んで低保磁力磁性層と高保磁力磁性層が設けられた磁気ユニット層が複数積層されてなり、前記低保磁力磁性層が、X-M-Zなる組成を有し、平均結晶粒径20nm以下の元素Xの結晶粒と元素Mの炭化物または窒化物とに分離されてなり、前記高保磁力磁性層が、元素Xからなるものである。ただし前記元素Xは、Fe、Co、Niのうち、1種または2種以上を示し、元素Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wのうち、1種または2種以上を示し、元素Zは、C、Nのうち、1種または2種を示す。

【0017】請求項3記載の発明は前記課題を解決する

ために、少なくとも磁化の向きがピン止めされた強磁性層と、磁化の向きが自由にされた強磁性層とが、非磁性層を挟んで積層されてなる磁気抵抗効果多層膜であって、前記磁化の向きが自由にされた強磁性層が、X-M-Zなる組成からなる低保磁力磁性膜であり、この低保磁力磁性膜が、平均結晶粒径20nm以下の元素Xの結晶粒と、元素Mの炭化物または窒化物とに分離されてなるものである。ただし前記元素Xは、Fe、Co、Niのうち1種または2種以上を示し、元素Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wのうち、1種または2種以上を示し、元素Zは、C、Nのうち、1種または2種を示す。請求項4記載の発明は、元素Xの結晶粒の粒界に、この結晶粒の粗大化を抑止する元素Mの炭化物または窒化物が析出されてなるものである。

【0018】請求項5記載の発明は、請求項2に記載の元素Xの結晶粒の粒界に、非磁性層の構成元素の一部が偏析されてなるものである。請求項6記載の発明は、軟磁性膜が、下記の組成を有するものである。

$X_{100-a-b}M_aZ_b$

ここで組成比a,bは原子%で、 $0.5 \leq a \leq 8$ 、 $0.5 \leq b \leq 10$ なる関係を満足するものとする。請求項7記載の発明は、請求項6記載の組成比a,bが原子%で $1 \leq a \leq 6$ 、 $0.5 \leq b \leq 7$ なる関係を満足するものである。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

「作用」強磁性層と非磁性層とが交互に積層された多層膜からなり、強磁性層が、X-M-Z、即ち、Co (Co, Fe, Ni)-M-(C, N)の組成を有する軟磁性膜であり、この軟磁性膜が、平均結晶粒径20nm以下の(Co, Fe, Ni)の結晶粒と、元素Mの炭化物または窒化物とに分離されてなる構造であると、無磁場状態において層毎の強磁性層が異なる磁化の向きを有するに対し、磁場を印加した状態において隣接する強磁性層の磁化の向きが揃うようになり、磁気抵抗変化を生じる。また、X-M-Z、即ち、(Co, Fe, Ni)-M-(C, N)なる組成の強磁性層であれば、元素Mの炭化物または窒化物が(Co, Fe, Ni)の結晶粒の粒界に析出し、この結晶粒の粗大化を抑制するので、熱処理後も強磁性層の軟磁性特性が失われず、高感度な特性を示すとともに、粒の粗大化による層界面の乱れも生じないので優れた磁気抵抗効果が得られ、耐熱性も高くなる。

【0020】非磁性層を挟んで低保磁力磁性層と高保磁力磁性層が設けられ、低保磁力磁性層が、(Co, Fe, Ni)-M-(C, N)なる組成を有し、平均結晶粒径20nm以下の(Co, Fe, Ni)の結晶粒と元素Mの炭化物または窒化物とに分離されてなり、前記高保磁力磁性層が、(Co, Fe, Ni)からなると、非磁性層を挟んで設けられる低保磁力磁性層と高保磁力磁性層が(Co, Fe, Ni)-M-(C, N)なる組成の層か、(Co, Fe, Ni)の層のどちらかであり、どちらにおいても

C o を主成分とする層である場合には、非磁性層を挟んで低保磁力磁性層と高保磁力磁性層が設けられる構造で異種材料が設けられていた図 1 1 に示す従来構造よりも高い MR 比が得られる。また、元素 M の炭化物または窒化物は、(C o, F e, N i) の結晶粒の粗大化を抑制して低保磁力磁性層自体の結晶粒の粗大化を抑制するのに加え隣接する他の層の結晶粒の粗大化をも抑制するので、低保磁力磁性層と、それに隣接する非磁性層の結晶粒の粗大化を抑制し、更に、非磁性層の結晶粒の粗大化を抑制するので、非磁性層に隣接する高保磁力磁性層の結晶粒の粗大化も抑制する。

【0021】次に、少なくとも磁化の向きがピン止めされた強磁性層と、磁化の向きが自由にされた強磁性層とが、非磁性層を挟んで積層されてなる磁気抵抗効果多層膜であって前記磁化の向きが自由にされた強磁性層が、(C o, F e, N i) -M- (C, N) なる組成の軟磁性膜であり、この軟磁性膜が、平均結晶粒径 20 nm 以下の (C o, F e, N i) の結晶粒と、元素 M の炭化物または窒化物とに分離している構造であれば、磁化の向きが自由にされた強磁性層の磁化の向きが外部磁場で感度良く変化するので、磁気抵抗効果を得ることができる。

【0022】前記 (C o, F e, N i) の結晶粒の粒界に、この結晶粒の粗大化を抑止する元素 M の炭化物または窒化物が析出されてなることで、隣接する他の層の結晶粒の粗大化も抑制される。更に、(C o, F e, N i) の結晶粒の粒界に、非磁性層の構成元素の一部が偏析されてなる構成であると、非磁性層の構成元素が前記結晶粒の粒界に析出して保磁力が高まる。ただし、低保磁力層と高保磁力層を構成する強磁性層の結晶粒は、本質的に同じ組成の結晶相なので、両層で伝導電子の受けるポテンシャルが同一であり、巨大磁気抵抗効果に寄与するスピン依存散乱以外の散乱が少なく、MR 比を高められる。

【0023】次に、X-M-Z なる組成の層の中でも、 $X_{100-a-b}M_aZ_b$  なる組成であることが好ましく、その場合に、組成比 a, b は原子%で、 $0.5 \leq a \leq 8$ 、 $0.5 \leq b \leq 10$  なる関係を満足するものが好ましく、その場合に特に優れた磁気特性が得られる。また、前記組成比 a, b が原子%で、 $1 \leq a \leq 6$ 、 $0.5 \leq b \leq 7$  なる関係を満足する場合が特に好ましい。

【0024】以下、図面を参照して本発明について更に詳細に説明する。図 1 は本発明に係る磁気抵抗効果多層膜の第 1 形態例を示すもので、この例の磁気抵抗効果多層膜 E は、非磁性体の基板 30 上に、非磁性体層 31 と強磁性層 32 とを繰り返し必要数積層して構成されている。

【0025】前記基板 30 は、ガラス、Si、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiC、SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と TiC との焼結体、Zn フェライトなどに代表される非磁性材料から形成される。なお、基板 30 の上面には、基板上面の凹凸やう

ねりを除去する目的であるいはその上に積層される層の結晶整合性を良好にするなどの目的で被覆層やバッファ層を適宜設けても良い。なお、図 1 に示す例では基板 30 と接する第 1 層は非磁性層 31 となっているが、強磁性層 32 を第 1 層としても良い。前記非磁性層 31 は、Cu、Au、Ag、Ru などに代表される非磁性体からなり、10~50 Å の厚さに形成されている。ここで非磁性層 31 の厚さが 10 Å より薄いと、非磁性層 31 のピンホール等を通して強磁性層どうしが磁氣的に直接つながってしまうために好ましくなく、50 Å より厚いと、非磁性層 31 を分流通る伝導電子が多くなりすぎ、スピン依存散乱をせずに非磁性層 31 中を通過する割合が増えて MR 比が低下するので好ましくない。

【0026】前記強磁性層 32 は、X-M-Z 系合金からなる軟磁性膜からなり、好ましくは、 $X_{100-a-b}M_aZ_b$  なる組成のものが好ましい。ここで前記元素 X は、Fe、Co、Ni のうち、1 種または 2 種以上を示し、元素 M は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W のうち、1 種または 2 種以上を示し、元素 Z は、C、N のうち、1 種または 2 種を示し、組成比 a, b は、原子%で、 $0.5 \leq a \leq 8$ 、 $0.5 \leq b \leq 10$  なる関係を満足するものとするのが好ましい。また更に、前記の組成比 a, b が原子%で、 $1 \leq a \leq 6$ 、 $0.5 \leq b \leq 7$  なる関係を満足するものが特に好ましい。前記組成比 a, b は、炭化物あるいは窒化物粒子の濃度を定めるものであり、適当な炭化物濃度あるいは窒化物濃度より前記の a, b の範囲が決まる。即ち、炭化物濃度または窒化物濃度が高すぎると、炭化物あるいは窒化物は、導電性ではあるが、伝導電子の散乱源（巨大磁気抵抗効果に寄与しないスピン依存散乱以外の散乱）となるため MR 比が減少してしまい、また、炭化物濃度または窒化物濃度が低すぎると前述した結晶粒成長の抑制効果が充分発揮されないのが好ましくない。従ってこれらを考慮すると a, b は前記範囲が好ましい。

【0027】前記の強磁性層 32 は、図 1 に示すように、(C o, F e, N i) 系の結晶粒 32 a とこの結晶粒 32 a の粒界に析出された元素 M の炭化物あるいは窒化物からなる析出物 32 b からなる構造を有しており、前記結晶粒 32 a は粒径 20 nm 程度以下の微細なものである。この強磁性層 32 にあっては、上記特有の組成を有すること、特に、元素 M (Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W) を含むこと、更には、元素 M の炭化物が存在していることによって C o、F e、N i 系の結晶粒 32 a を微細化することができる。なお、実際の材料における炭化物の存在は透過型電子顕微鏡 (TEM) で容易に確認することができる。

【0028】また、元素 M と C を共に添加させると、元素 M と C は化学結合して元素 M の炭化物となり、これらの炭化物は導電性が良好であるため、巨大磁気抵抗効果に寄与する伝導電子を妨げることが比較的少ない。

【0029】図1に示す構造の磁気抵抗効果多層膜Eを得るには、図2に示すように基板30上に、非磁性体からなる非磁性層31'とX-M-Z系の非晶質層32'を順次必要数だけ積層して積層体E'を形成する。なお、M、C、N濃度が低い場合は非晶質層32'は結晶質と非晶質の混合層あるいは結晶質層となる。前記の各層を基板30上に形成するには、汎用の技術、例えば、スパッタや蒸着等の薄膜形成装置を用いて合金薄膜などに調製して形成することができる。例えば、成膜装置として、高周波2極スパッタ装置、DCスパッタ、マグネトロンスパッタ、3極スパッタ、イオンビームスパッタ、対向ターゲット式スパッタ等を利用することができる。またスパッタターゲットとしてCoあるいはNi-Fe-Co合金ターゲット上にZr、Hf、Ta、C等のチップを配置した複合ターゲット等を使用できる。

【0030】また、Cを膜中に添加する方法としては、ターゲット板上にグラファイトのペレットを配置して複合ターゲットとし、これをスパッタする方法、あるいはCを含まないターゲットを用い、Ar等の不活性ガス中にメタン等の炭化水素ガスを混合したガス雰囲気中でスパッタする反応性スパッタ法等を用いることができ、この反応性スパッタ法では膜中のC濃度の制御が容易であるので所望のC濃度の優れた膜を得ることができる。前記のように成膜法で形成したX-M-Z系の層は成膜のままでは非晶質相を含む場合が多いから、この層を加熱して結晶化し、微細結晶粒を析出させる熱処理を行う。この熱処理は、300～500℃に加熱することで行うことができ、これにより、図2に示す積層体中の非晶質層32'を結晶化して強磁性層32を形成し、図1に示す磁気抵抗効果多層膜Eを得ることができる。

【0031】前記の熱処理時において非晶質層32'にあつては、(Co, Fe, Ni)系の微細な結晶粒32aが晶出し、その粒界に元素Mの炭化物または窒化物が析出し強磁性層32が形成され、前記の炭化物または窒化物の析出により結晶粒32aの粗大化が抑制されると同時に、強磁性層32に隣接する非磁性層31の結晶粒の粗大化も抑制される。また、非磁性層32の粒成長も抑制できるために、図13と図14を基に先に説明したような非磁性層21'と強磁性層22'の粒成長を抑制することができ、これにより、非磁性層21'と強磁性層22'の界面部分に大きな凹凸が形成されて積層構造が崩れることを防止できる。

【0032】図1に示す構造の磁気抵抗効果多層膜Eにあつては、外部磁場が0の状態では図3に示すように非磁性層31を挟んで上下に隣接する強磁性層32、32のそれぞれの磁化の向きが磁氣的に結合して反対方向を向くが、この磁気抵抗効果多層膜Eに図4に示すように所定の外部磁場Hが作用すると、前記の磁氣的結合が崩れて上下の強磁性層32、32の磁化の向きが平行に揃うようになる。この際に外部磁場のありなしに影響を受

けて抵抗が変化するので、この抵抗変化を検出することで、逆に磁場が作用したか否かを検出することができる。

【0033】そして、前記構成の磁気抵抗効果多層膜Eの強磁性層32は、図12に示す従来構造で用いたCoの強磁性層22よりも微細なnmオーダーの結晶粒を有する結晶構造になるので、同じCoを主成分とする層であっても、単なるCoの強磁性層よりも軟磁性化することが容易である。従って低い外部磁場にも敏感に感応するように感度を向上させることができる。また、前述のように熱処理して製造するので、耐熱性に優れ、高温でも高いMR比が得られる。更に、非磁性層31を挟んでその上下に設けられる強磁性層32は、同じCoを主成分とする強磁性膜であるがために、強磁性層32と非磁性層31の界面で巨大磁気抵抗効果に寄与するとされる伝導電子のポテンシャルが等しくなるために、伝導電子のスピン依存散乱以外の要因が少なくなり、高いMR比を得ることができる。

【0034】図5は本発明に係る磁気抵抗効果多層膜の第2形態例を示すもので、この例の磁気抵抗効果多層膜Fは、非磁性体の基板40上に、高保磁力磁性層41と非磁性層42と低保磁力磁性層43とからなる積層ユニット44が、非磁性層45を介して複数積層されて構成されている。

【0035】前記基板40は、先に説明した第1形態例の基板30と同等の材料から構成されている。前記非磁性層42および45は、Cu、Au、Ag、Ruなどに代表される非磁性体からなり、10～50Åの厚さに形成されている。ここで非磁性層42および45の厚さが10Åより薄いと、非磁性層42および45のピンホール等を通して強磁性層どうしが磁氣的に直接つながってしまうために好ましくなく、50Åより厚いと、非磁性層42および45を分流する伝導電子が多くなりすぎ、スピン依存散乱をせずに非磁性層42および45中を通過する割合が増えてMR比が低下するので好ましくない。

【0036】前記高保磁力磁性層41は、先の第1形態例で用いた強磁性層32の構成元素から、元素MとCあるいはNを除いた系の強磁性体からなる。即ち、(Co, Fe, Ni)系の結晶粒41aからなる。この結晶粒41aは、先の第1形態例の強磁性層32の結晶粒32aとは異なり、膜面内における平均結晶粒径が20nm以上となり微結晶化されていないので、高保磁力磁性層41は硬質磁性層となる。

【0037】前記低保磁力磁性層43は、先の第1形態例で用いた強磁性層32と同等の材料から構成されている。即ち、低保磁力磁性層43は、X-M-Z系の軟磁性膜からなり、その組成として、X<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub>Z<sub>100-x</sub>なる組成のものが好ましい。ここで前記元素Xは、Fe、Co、Niのうち、1種または2種以上を示し、元素M

は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wのうち、1種または2種以上を示し、元素Zは、C、Nのうち、1種または2種を示し、組成比a,bは、原子%で、 $0.5 \leq a \leq 8$ 、 $0.5 \leq b \leq 10$ なる関係を満足するものとするのが好ましい。また、更に、前記の組成比a,bが原子%で、 $1 \leq a \leq 6$ 、 $0.5 \leq b \leq 7$ なる関係を満足するものが特に好ましい。前記低保磁力磁性層43は、図5に示すように、X系、即ちCo(Fe,Ni)系の結晶粒43aとこの結晶粒43aの粒界に析出された元素Mの炭化物あるいは窒化物の析出物43bからなる構造を有し、前記結晶粒43aは粒径20nm程度以下の微細なものである。なお、Co(Fe,Ni)系のうち、Coを主成分とする結晶は本来軟磁性を有しないが、nmオーダーに微細結晶化することの効果から、磁場に対する感度を発揮するようになる。

【0038】以上説明のように図5に示す構造は、高保磁力磁性層41と非磁性層42と低保磁力磁性層43とが積層されているので、高保磁力磁性層41の磁化の向きは検出するべき外部磁場によっては容易に変動せず、一方低保磁力磁性層43の磁化の向きは外部磁場に応じて変化する。よって、外部磁場の強さに応じて磁化が平行、あるいは、反平行の状態が変化し、抵抗変化を生じる。従ってこの抵抗変化から外部磁場を検出することができる。また、非磁性層42を挟んで設けられる高保磁力磁性層41と低保磁力磁性層43にあっては、高保磁力磁性層41が(Co,Fe,Ni)系合金から、低保磁力磁性層43がX-M-Z系合金、即ち、(Co,Fe,Ni)-M-(C,N)系合金から形成され、非磁性層42を挟んで両側に位置する層の結晶粒はいずれも同じ組成の(Co,Fe,Ni)結晶粒なので、非磁性層の両側に異種物質の磁性層を配置する図11に示す従来構造に比べてMR比を大きくすることができる。更にこの形態例の構成では、Niを主成分とする層を有しないようにすることができるために、高温でNiが非磁性層側に混じり合うという現象を生じない。また、層界面に析出した元素Mの炭化物は非磁性層42、45の片面側のみ存在していても非磁性層42、45の粒成長を抑制する効果が充分にあるために、図12を基に先に説明した従来構造よりも耐熱性に優れる。

【0039】図5または図7に示す構造の磁気抵抗効果多層膜Fを得るには、図6に示すように基板40上に、(Co,Fe,Ni)または(Co,Fe,Ni)-(Cu,Au,Ag,Ru)からなる層41'と、Cu,Au,Ag,Ruのいずれかからなる非磁性層42と、(Co,Fe,Ni)-M-(C,N)層43'とからなる積層ユニット44'を非磁性層45を介して複数積層する。前記のような成膜法で形成した(Co,Fe,Ni)-M-(C,N)層43'は成膜のままでは非晶質相を含む場合が多いから、この層を300~500℃で加熱して結晶化し、微細結晶粒を析出させる熱処理を行う。このような

熱処理により、(Co,Fe,Ni)-M-(C,N)層を先の例の場合と同様に結晶化し、図5に示す磁気抵抗効果多層膜Fを得ることができる。

【0040】図7は、本発明に係る磁気抵抗効果多層膜の第3形態例を示すもので、この例の磁気抵抗効果多層膜Gは、非磁性体の基板40上に、高保磁力磁性層41'と非磁性層42と低保磁力磁性層43とからなる積層ユニット44が、非磁性層45を介して複数積層されて構成されている。

【0041】この例の構造は先に説明した第2形態例の構造と類似した構造であるが、異なっているのは、高保磁力磁性層41'の構造である。この例の高保磁力磁性層41'は、(Co,Fe,Ni)-(Cu,Au,Ag,Ru)からなり、具体的には、(Co,Fe,Ni)系合金の結晶粒41aと、これら結晶粒41aの粒界に形成されたCu,Au,Ag,Ruのいずれかからなる非磁性相41cとから構成されている。その他の構造は先の第2形態例と同等であるので、同一部分には同一符号を付してそれらの部分の説明を省略する。この例の構造にあっては、Cu,Ag,Au,Ru等の非磁性元素が、Co,Feに対して非固溶なので、成膜後の熱処理時に粒界に偏析し、保磁力を高める作用を奏する。第2の例のような構造であると(Co,Fe,Ni)の結晶粒も小さいので保磁力(Hc)はあまり大きくならず、(Co,Fe,Ni)-M-(C,N)なる組成の層との保磁力差はあまり大きくならないが、前記非磁性元素の偏析によりこの層の保磁力差を大きく設定することができ、MR比を向上できる。また、粒界に非磁性金属が偏析することにより、高保磁力磁性層42'の粒成長速度も遅くなり、結晶粒の粗大化が抑制されるので耐熱性が向上する。

【0042】図8は、本発明に係る磁気抵抗効果多層膜の第4形態例を示すもので、この例の磁気抵抗効果多層膜Jは、非磁性体の基板50上に、NiOなどからなる反強磁性層51と低保磁力磁性層52と非磁性層53と低保磁力磁性層54と非磁性層55と低保磁力磁性層56とFeMnなどからなる反強磁性層57とを順次積層して構成されている。この例の構造は図10を基に先に説明した従来構造を発展させた構造であり、反強磁性層57により低保磁力磁性層56の磁化がピン止めされ、反強磁性層51により低保磁力磁性層52の磁化がピン止めされ、磁化をピン止めされた低保磁力磁性層52、56の間に非磁性層53、55を介して設けられた低保磁力磁性層54の磁化の向きが自由にされている。

【0043】この例の構造においては、低保磁力磁性層52、54、56がいずれも(Co,Fe,Ni)-M-(C,N)なる組成の磁性膜からなるので、反強磁性層51の磁気的交換結合力により低保磁力磁性層52の磁化の向きがピン止めされ、反強磁性層57の磁気的交換結合力により低保磁力磁性層56の磁化の向きがピン止



めされ、それらの間に挟まれた低保磁力磁性層 54 の磁化の向きが自由にされるので、外部磁場の影響により抵抗変化を生じ、これにより磁場検出ができるようになる。即ち、この例の構造によれば、外部磁場の印加により低保磁力磁性層 54 の磁化の向きが回転するので、これにより磁気抵抗変化を生じ、優れた MR 比が得られる。

【0044】なお、この例においても低保磁力磁性層 52、54、56 は  $(\text{Co, Fe, Ni})-\text{M}-(\text{C, N})$  系の軟磁性膜からなり、その組成として、 $\text{X}_{100-a-b}\text{M}_a(\text{C, N})_b$  なる組成のものが好ましい。ここで前記元素 M は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W の内から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素を示し、組成比 a, b は、原子% で、 $0.5 \leq a \leq 8$ 、 $0.5 \leq b \leq 10$  なる関係を満足するものとするのが好ましい。また、更に、前記の組成比 a, b が原子% で、 $1 \leq a \leq 6$ 、 $0.5 \leq b \leq 7$  なる関係を満足するものが特に好ましい。

#### 【0045】

【発明の効果】以上説明したように請求項 1 記載の発明は、強磁性層と非磁性層とが交互に積層された多層膜からなり、強磁性層が、 $(\text{Co, Fe, Ni})-\text{M}-(\text{C, N})$  の組成を有する軟磁性膜であり、この軟磁性膜が、平均結晶粒径 20 nm 以下の元素  $(\text{Co, Fe, Ni})$  の結晶粒と、元素 M の炭化物または窒化物とに分離されてなる構造であると、無磁場状態において層毎の強磁性層が異なる磁化の向きを有するに對し、磁場を印加した状態において隣接する強磁性層の磁化の向きが揃うようになり、その際に磁気抵抗変化を生じる。従ってこの磁気抵抗変化を検出することにより磁場検出ができる。また、 $(\text{Co, Fe, Ni})-\text{M}-(\text{C, N})$  なる組成の強磁性層であれば、成膜後に熱処理して結晶化するので、耐熱性も従来のものより高くなる。

【0046】更に、 $(\text{Co, Fe, Ni})-\text{M}-(\text{C, N})$  なる組成の強磁性層であれば、元素 M の炭化物または窒化物が  $(\text{Co, Fe, Ni})$  の結晶粒の粒界に析出し、その結晶粒の粗大化を抑制するので、同じ Co 系の磁性体の場合であっても単体の Co よりも軟磁性化し易いので、Co/Cu 積層型の従来構造の磁気抵抗効果膜よりも低い磁場で感度良く抵抗が変化するようになり、感度の良い磁気抵抗効果多層膜を提供できる。

【0047】次に、請求項 2 に記載した発明は、非磁性層を挟んで低保磁力磁性層と高保磁力磁性層が設けられ、低保磁力磁性層が、 $(\text{Co, Fe, Ni})-\text{M}-(\text{C, N})$  なる組成を有し、平均結晶粒径 20 nm 以下の  $(\text{Co, Fe, Ni})$  の結晶粒と元素 M の炭化物または窒化物とに分離されてなり、前記高保磁力磁性層が  $(\text{Co, Fe, Ni})$  からなると、非磁性層を挟んで設けられる磁性層を構成する強磁性結晶粒が、いずれも、 $(\text{Co, Fe, Ni})$  なる組成であり、どちらも Co を主成分とした合金の場合には、非磁性層を挟んで異種材料が設けら

れていた図 11 に示す従来構造よりも高い MR 比が得られる。また、 $(\text{Co, Fe, Ni})-\text{M}-(\text{C, N})$  なる組成の低保磁力磁性層であれば、元素 M の炭化物または窒化物の析出物が  $(\text{Co, Fe, Ni})$  なる組成の結晶粒の粒界に析出し、その結晶粒の粗大化を抑制するとともに、粒界に析出した析出物が低保磁力磁性層と非磁性層と高保磁力磁性層の結晶粒の粗大化をも抑制する。その結果、耐熱性が高く感度の良い磁気抵抗効果多層膜を得ることができる。

【0048】次に、少なくとも磁化の向きがピン止めされた強磁性層と、磁化の向きが自由にされた強磁性層と、非磁性層とが積層されてなる磁気抵抗効果多層膜であって前記磁化の向きが自由にされた強磁性層が、 $(\text{Co, Fe, Ni})-\text{M}-(\text{C, N})$  なる組成の軟磁性膜であり、この軟磁性膜が、平均結晶粒径 20 nm 以下の  $(\text{Co, Fe, Ni})$  なる組成の結晶粒と、元素 M の炭化物または窒化物とに分離している構造であれば、磁化の向きが自由にされた強磁性層の磁化の向きが外部磁場で感度良く変化するので、良好な磁気抵抗効果を得ることができる。また、 $(\text{Co, Fe, Ni})-\text{M}-(\text{C, N})$  なる組成の強磁性層であれば、元素 M の炭化物または窒化物が  $(\text{Co, Fe, Ni})$  なる組成の結晶粒の粒界に析出し、その結晶粒の粗大化を抑制するので、同じ Co 系の磁性体であっても単体の Co よりも軟磁性化し易いので、低い磁場で感度良く抵抗が変化するようになり、感度の良い磁気抵抗効果多層膜を提供できる。

【0049】次に、前記  $(\text{Co, Fe, Ni})$  なる組成の結晶粒の粒界に、この結晶粒の粗大化を抑止する元素 M の炭化物または窒化物が析出されてなることで、隣接する他の層の結晶粒粗大化が抑制される。更に、 $(\text{Co, Fe, Ni})$  なる組成の結晶粒の粒界に、非磁性層の構成元素の一部が偏析されてなる構成であると、非磁性層の構成元素が前記結晶粒の粒界に析出して保磁力が高まり、低保磁力を示す  $(\text{Co, Fe, Ni})-\text{M}-(\text{C, N})$  なる組成の層との保磁力差が生じ、保磁力差に起因して優れた効果を奏する請求項 2 に記載した磁気抵抗効果多層膜が確実に得られる。

【0050】次に、 $(\text{Co, Fe, Ni})-\text{M}-(\text{C, N})$  なる組成の層の中でも、 $\text{X}_{100-a-b}\text{M}_a\text{C}_b$  なる組成であることが好ましく、その場合に、組成比 a, b は原子% で、 $0.5 \leq a \leq 8$ 、 $0.5 \leq b \leq 10$  なる関係を満足するものが好ましく、その場合に特に優れた低保磁力の軟磁気特性が得られる。また、前記組成比 a, b が原子% で、 $1 \leq a \leq 6$ 、 $0.5 \leq b \leq 7$  なる関係を満足する場合が特に好ましい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る磁気抵抗効果多層膜の第 1 形態例の断面図である。

【図 2】図 1 に示す多層膜の熱処理前の状態を示す断面図である。

15

【図 3】図 1 に示す多層膜に磁場が印加されていない状態の各層の磁化の向きを示す図である。

【図 4】図 1 に示す多層膜に磁場が印加されている状態の各層の磁化の向きを示す図である。

【図 5】本発明に係る磁気抵抗効果多層膜の第 2 形態例の断面図である。

【図 6】図 5 に示す多層膜の熱処理前の状態を示す断面図である。

【図 7】本発明に係る磁気抵抗効果多層膜の第 3 形態例の断面図である。

【図 8】本発明に係る磁気抵抗効果多層膜の第 4 形態例の断面図である。

【図 9】従来の磁気抵抗効果素子用多層膜の第 1 の例を示す分解図である。

【図 10】従来の磁気抵抗効果素子用多層膜の第 2 の例を示す断面図である。

【図 11】従来の磁気抵抗効果素子用多層膜の第 3 の例を示す断面図である。

【図 12】従来の磁気抵抗効果素子用多層膜の第 4 の例を示す断面図である。

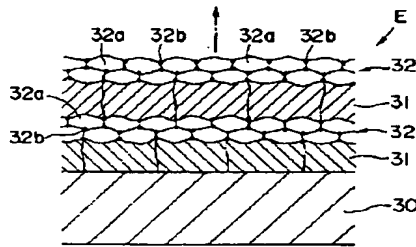
\* 【図 13】図 12 に示す多層膜の結晶粒を示す断面図である。

【図 14】図 12 に示す多層膜を熱処理した後の結晶粒を示す断面図である。

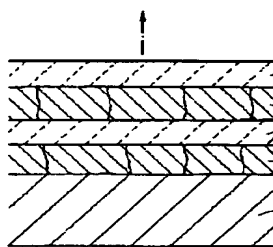
# 【符号の説明】

E、F、G、J	磁気抵抗効果多層膜、
30、40、50	基板、
31	非磁性層、
32	強磁性層、
32 a、43 a	微細結晶粒子、
32 b、43 b	析出物、
41、41"	高保磁力磁性層、
42、45	非磁性層、
43	低保磁力磁性層、
44	積層ユニット、
51、57	反強磁性層、
52、54、56	低保磁力磁性層、
52 a、54 a、56 a	微細結晶粒子、
52 b、54 b、56 b	析出物、
53、55	非磁性層。

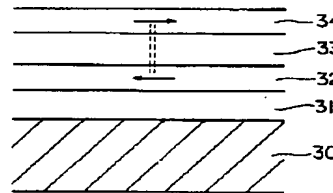
【図 1】



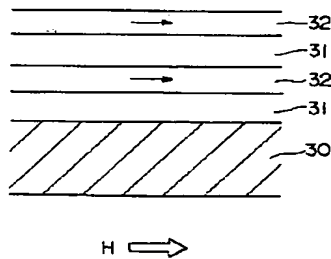
【図 2】



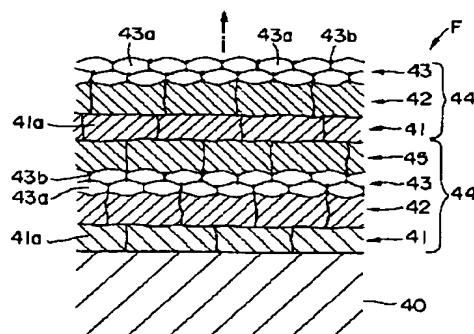
【図 3】



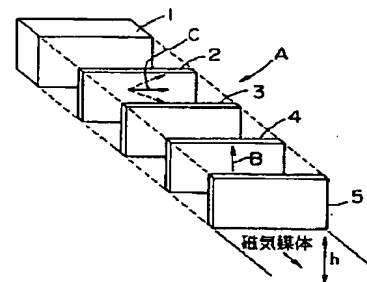
【図 4】



【図 5】



【図 9】



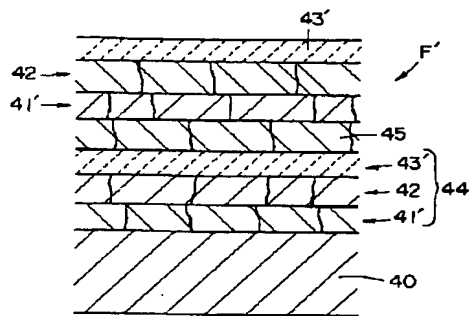
【図 13】



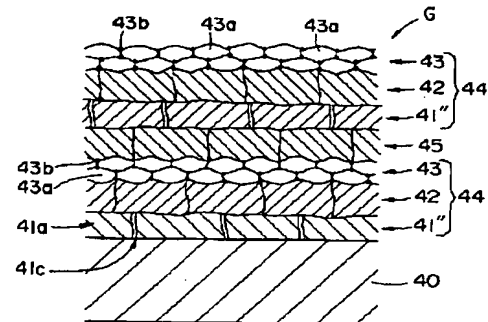
【図 14】



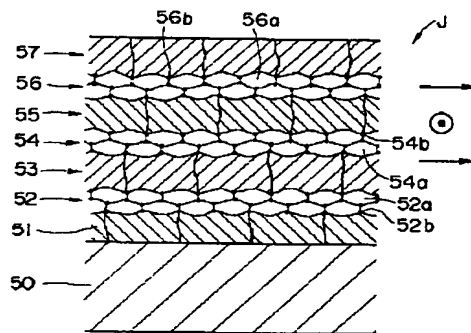
【図6】



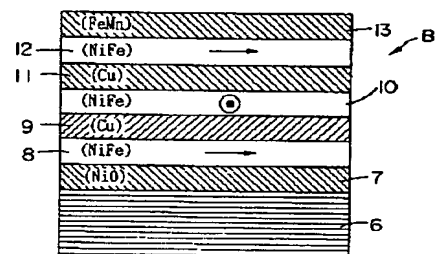
【図7】



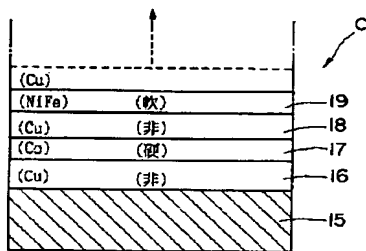
【図8】



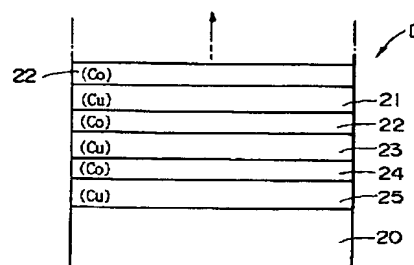
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 1 1 B 5/39

H 0 1 F 10/26

H 0 1 L 43/10

識別記号

庁内整理番号

8908-2G

F I

H 0 1 F 10/26

H 0 1 L 43/10

G 0 1 R 33/06

技術表示箇所

R